

PCT/KR 03/00633

RO KR 28.03.2003

10/509537

10 Rec'd PCT/PTC 28 SEP 2004



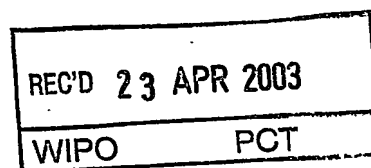
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0017417
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 03월 29일
Date of Application
MAR 29, 2002

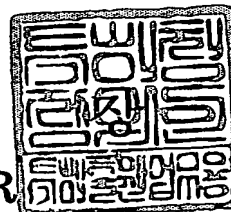
출원인 : 주식회사 엘지생활건강
Applicant(s) LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD,



2003 년 03 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.03.29
【발명의 명칭】	모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR MANUFACTURE OF MONOGLYCERIDE SULFONATE
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지생활건강
【출원인코드】	1-2001-013334-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-042181-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최정진
【성명의 영문표기】	CHOI, JUNG JIN
【주민등록번호】	681014-1036212
【우편번호】	302-740
【주소】	대전광역시 서구 만년동 초원아파트 101동 1503호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	구제권
【성명의 영문표기】	GOO, JE KWON
【주민등록번호】	641005-1641423
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 106동 903호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김태성
【성명의 영문표기】	KIM, TAE SUNG
【주민등록번호】	620726-1042019

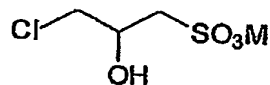
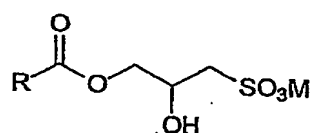
【우편번호】 305-761
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 203동 603호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 윤여경
【성명의 영문표기】 YOON, YEO KYUNG
【주민등록번호】 500226-1450714
【우편번호】 305-729
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 청구아파트 103동 604호
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 유미특허법
인 (인)
【수수료】
【기본출원료】 13 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 29,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

발명은 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용매하에 우지 또는 돈지인 동물유; 또는 야자유, 라우릭 산, 팜유 및 팜핵유로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 식물유로부터 유도되는 지방산을 알칼리금속용액으로 중화하여 단독 또는 혼합 지방산의 알칼리금속염을 제조하고, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 반응시켜 제조하는 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1] [화학식 2]



(상기 식에서, R은 탄소수 7 내지 19의 포화 및 불포화 지방족 탄화수소 라디칼이며; M은 나트륨 또는 칼륨이다)

본 발명의 제조방법은 값싼 지방산으로부터 취급이 용이한 제조설비를 사용하여 인체 세정용 기재로서 유용한 물질인 모노글리세라이드 설포네이트를 대량으로 제조할 수 있어 경제적이다.

【색인어】

지방산의 알칼리금속염, 모노글리세라이드 설포네이트, 음이온 계면활성제

【명세서】

【발명의 명칭】

모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법 {METHOD FOR MANUFACTURE OF MONOGLYCERIDE SULFONATE}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 값싼 지방산을 이용하여 경제적인 방법으로 제조할 수 있는 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 모노알킬글리세릴 설포네이트는 음이온 계면활성제의 한 성분으로 알려져 있다. 미국특허 제3,960,782호는 샴푸 조성물 중에 모노알킬글리세릴 설포네이트를 한 성분으로 사용하는 방법을 제시하고 있으며, 그 제조방법을 들면 다음과 같다. 즉, 상기 방법에서는 에피클로로히드린과 중아황산 나트륨을 반응시켜 2,3-에폭시-1-프로판 설포산을 합성하고 여기에 수산화나트륨으로 중화시켜 소듐 2,3-디하이드록시-1-프로판 설포네이트를 합성한 후 지방산과 에스테르화 반응을 통하여 모노알킬 글리세릴 설포네이트를 제조하고 있다. 그러나, 상기 방법은 상대적으로 고온의 반응조건이 필요하고 지방산을 과량 사용하여야 하며, 반응 후에 과량의 미반응 지방산을 유기용매에 분산시켜 거름법으로 제거시키거나 진공 감압장치를 사용하여 증류해야 하는 문제가 있다. 또한, 반응 중에 생성되는 기포를 억제시키기 위해 반응 초기부터 과량의 지방산을 투입하여야 한다

. 더욱이, 상기 방법은 과량의 미반응 지방산을 제거하여 목적 화합물을 제조하는 좋은 방법이기도 하나 시설의 취급 및 조절이 간단하지 않으며, 지방산과 지방산에 난용성인 염과의 반응으로서 반응성이 좋지 않아 전체적으로 수율이 감소하는 단점이 있다.

- <3> 이외에도 다음의 방법을 통해 모노글리세라이드 설포네이트를 제조할 수 있다. 즉, 지방산과 에피클로로하이드린을 반응시켜 3-클로로-2-하이드록시프로필 알킬 에스테르를 합성한 후, 여기에 아황산 나트륨 및 중아황산 나트륨을 사용하여 스트렉커(Strecker) 반응을 이용하여 클로라이드기를 설포네이트로 치환하여 제조하는 방법이 있다. 그러나, 상기 방법은 분자내 에스테르 결합과 클로라이드가 쉽게 가수분해되어 수율이 감소한다는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <4> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 고려하여, 종래 가수분해나 수율 감소 등의 문제점을 최소화하고, 제조설비 및 취급이 용이한 제조 공정에 의해 얻은 값싼 지방산을 이용하여 경제적인 방법으로 인체 세정용 기제로 유용한 음이온 계면활성제로 사용하기에 적합한 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- <5> 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 모노글리세라이드 설포네이트를 포함하는 인체용 세정제를 제공하는 것이다.

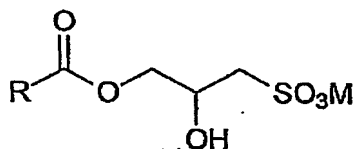
【발명의 구성 및 작용】

- <6> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법에 있어서,

<7> 용매하에 우지 또는 돈지인 동물유; 또는 야자유, 라우릭 산, 팜유 및 팜핵유로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 식물유로부터 유도되는 지방산을 알칼리금속용액으로 중화하여 단독 또는 혼합 지방산의 알칼리 금속염을 제조하고, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 반응시켜 제조하는 하기 화학식 1로 표시되는 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법을 제공한다.

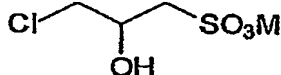
<8> [화학식 1]

<9>



<10> [화학식 2]

<11>



<12> 상기 식에서, R은 탄소수 7 내지 19의 포화 및 불포화 지방족 탄화수소 라디칼이며; M은 나트륨 또는 칼륨이다.

<13> 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 모노글리세라이드 설포네이트를 포함하는 인체용 세정제를 제공한다.

<14> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

<15> 본 발명은 동물유와 식물유 등의 값싼 지방산을 이용하여 경제적이고, 인체에 저자극성을 나타내며 사용감과 보습력이 우수하여 인체 세정용 기제로 유용하게 사용될 수 있는 모노글리세라이드의 제조방법을 제공하는 것이다.

- <16> 본 발명의 상기 화학식 1의 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- <17> 본 발명은 상기 모노글리세라이드 설포네이트를 제조하기 위해, 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계를 실시한다. 이를 위해, 본 발명은 환원제를 물과 혼합하여 용해시킨 후 에피클로로히드린을 첨가하여 중간체 물질인 상기 화학식 2의 화합물을 제조한다. 바람직하기로, 상기 화학식 2의 화합물은 소듐 클로로히드록시 설포네이트이다. 상기 환원제는 소듐 설파이트, 소듐 바이설파이트 또는 소듐 메타바이설파이트인 것이 바람직하다. 상기 에피클로로히드린과 환원제의 함량, 및 반응조건은 통상적인 방법에 따른다.
- <18> 이후, 본 발명은 단독 또는 혼합 지방산의 알칼리금속염에 상기 중간체 물질인 화학식 2의 화합물을 첨가하여 치환 에스테르화 반응에 의해 상기 화학식 1의 모노글리세라이드 설포네이트를 제조한다.
- <19> 상기 지방산의 알칼리금속염은 지방산의 중화에 의해 얻을 수 있다. 상기 지방산은 하기 화학식 3의 우지, 돈지 등의 동물유; 또는 야자유, 팜유 및 팜핵유 등의 식물유로부터 유도되는 값싼 고급 지방산으로, 이들을 단독 또는 혼합 사용할 수 있다.
- <20> [화학식 3]
- <21> RCOOM
- <22> 상기 식에서, R은 탄소수 7 내지 19의 포화 및 불포화 지방족 탄화수소 라디칼이며; M은 나트륨 또는 칼륨이다.

- <23> 상기 지방산의 중화는 당량비 100%를 중화하여 사용할 수 있으나, 유리된 지방산의 존재하에서도 반응을 실시할 수 있다. 제품 적용시 용도에 따라 지방산의 함량을 결정할 수 있으나, 유리 지방산의 함량이 10 중량%를 초과하면 대체로 반응시간이 느려지는 현상이 있으므로, 지방산의 함량은 10 중량% 미만으로 사용하는 것이 바람직하다.
- <24> 또한, 상기 치환 에스테르 반응은 물 단독 또는 물과 저급알코올의 혼합용매하에서 실시되는 것이 바람직하다. 상기 저급 알코올로는 메탄올, 에탄올, 및 프로판올 등이 있으며, 에탄올이 가장 바람직하다. 상기 물과 알코올의 혼합비는 물을 기준으로 하여 알코올의 함량이 20 내지 70 중량%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량%인 것이 바람직하다.
- <25> 상기 지방산의 알칼리금속염과 화학식 2의 화합물의 반응당량비는 1: 0.05 내지 1.2 당량인 것이 바람직하다.
- <26> 상기 반응물의 함량은 용매의 양에 대하여 50 내지 95 중량%인 것이 바람직하며, 60 내지 80 중량%인 것이 더욱 바람직하다.
- <27> 상기 반응온도는 80 내지 135 °C인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 95 내지 125 °C가 좋다. 본 발명은 반응이 완료된 후, 최종생성물을 얻기 위해 건조를 실시하며, 건조방법은 분무건조법, 드럼건조기, 열풍오븐 등의 일반적인 건조 방법을 이용할 수 있다.
- <28> 이렇게 얻어진 최종생성물은 모노글리세라이드 설포네이트, 지방산 알칼리금속염, 지방산, 및 상기 화학식 2의 소듐 클로로히드록시 설포네이트와 함께 반응결과 생성되는 소듐 디히드록시 설포네이트염 및 소금 등으로 구성되어진다. 상기 최종 생성물의 성분

비는 모노글리세라이드 설포네이트(A), 지방산 알칼리염(B), 지방산(C), 소듐 클로로히드록시 설포네이트(D), 소듐 디히드록시 설포네이트(E), 및 소금(F)의 중량비가

$A/B/C/D+E/F = 1/0.15/0.07/0.12/0.18$ 내지 $1/22/1.2/0.25/0.25$ 인 것이 바람직하다.

<29> 이때, 상기 모노글리세라이드 설포네이트의 함량은 지방산 알칼리금속염에 대하여 알칼리화제로 사용되어지는 상기 화학식 2의 화합물(바람직하게는 소듐 클로로히드록시 설포네이트 염)의 당량비에 따라 결정되며, 인체세정제품의 용도에 따라 그 함량을 조절할 수 있다.

<30> 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 모노글리세라이드 설포네이트를 음이온 계면활성제로 포함하는 인체용 세정제를 제공할 수 있다.

<31> 상기 인체용 세정제로는 비누나 보디샴푸 등이 있으며, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 비누를 제조하는 경우, 본 발명은 최종생성물을 바로 비누 제조기에 투입하여 보습성과 피부 보호력이 우수한 고급비누로서의 품질을 나타내는 비누를 얻을 수 있다. 또한, 상기 최종 생성물을 보디샴푸에 적용하는 경우, 우수한 기포성과 피부 보습성을 나타낼 수 있다.

<32> 상기 인체용 세정제에 사용되는 최종생성물의 각 성분의 함량은 제품 적용시 유용한 성분비를 제공할 수 있으며, 각 제품의 제법, 성상, pH, 포장, 보관상태 및 처방함량에 따라 결정되어 제공되어질 수 있다.

<33> 이하 본 발명을 하기 실시예 및 비교예를 참조로 하여 설명한다. 그러나, 이들 예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.

<34> [실시예]

<35> 제조예 1

<36> 물에 소듐 설파이트를 첨가하여 용해시킨 후, 에피클로로히드린을 첨가하고 반응시켜 소듐 클로로히드록시 설펜네이트 파우더를 제조하였다.

<37> 실시예 1

<38> 오토클레이브 반응기에 팜핵유 지방산 220 g과 에탄올 90 g을 투입하여 잘 용해시키고, 50% 농도의 수산화나트륨 용액 80 g을 적가하여 지방산을 모두 중화시켜 팜핵유 지방산 나트륨염을 제조하였다. 반응기 내부 온도가 75 ℃가 되도록 하여 30분간 교반하고, 여기에 상기 제조예 1에서 얻은 소듐 클로로히드록시 설펜네이트 파우더 196.6 g을 첨가하였다. 반응기를 밀폐시키고 반응기 내부온도가 120 ℃가 되도록 가열한 후 음이온 정량시험을 측정하여 모노글리세라이드 설펜네이트의 함량이 최대가 될 때까지 1시간 30분 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 반응혼합액을 배출하여 열풍오븐에서 건조하여 모노글리세라이드 설펜네이트의 함량이 63%인 음이온 계면활성제 440 g을 얻었다.

<39> 상기 모노글리세라이드의 함량 분석법은 다음과 같다. 모노글리세라이드 설펜네이트의 함량은 메틸렌블루를 지시약으로 하고, 음이온 계면활성제의 분산적정에 의해 클로로포름층과 물층이 동일한 청색을 나타낼 때를 종말점으로 하는 하기 수학식 1의 분산적정법의 역적정법으로 측정하였다.

<40> [수학식 1]

$$\text{함량 (\%)} = \frac{(B-A) \times 0.004 \times f \times MW}{S \times 10} \times 100$$

<42> 상기 식에서,

- <43> A는 공시험의 적정에 소비된 양이온 계면활성제 표준용액의 양(ml)이고,
<44> B는 시료 용액의 적정에 소비된 양이온 계면활성제 표준용액의 양(ml)이고,
<45> f는 양이온 계면활성제 표준용액의 율(factor)이고,
<46> S는 시료의 채취량(g)이고,
<47> MW는 모노글리세라이드 설포네이트의 분자량이다.

<48> 실시예 2

- <49> 오토클레이브 반응기에 팜핵유 지방산 200 g과 에탄올 56 g을 투입하여 잘 용해시키고, 50% 농도의 수산화나트륨 용액 80 g을 적가하여 지방산을 모두 중화시켜 팜핵유 지방산 나트륨염을 제조하였다. 반응기 내부 온도가 75 ℃가 되도록 하여 30분간 교반하고, 여기에 상기 제조예 1에서 얻은 소듐 클로로히드록시 설포네이트 파우더 98.3 g을 첨가하였다. 반응기를 밀폐시키고 반응기 내부온도가 120 ℃가 되도록 가열한 후 음이온 정량시험을 측정하여 모노글리세라이드 설포네이트의 함량이 최대가 될 때까지 1시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 반응혼합액을 배출하여 열풍오븐에서 건조하여 모노글리세라이드 설포네이트의 함량이 35%인 음이온 계면활성제 조성물을 320 g을 얻었다.

<50> 실시예 3

- <51> 400 L 서스(Sus) 반응기에 팜핵유 지방산 22 Kg, 라우릭 지방산 20 Kg, 에탄올 13.5 Kg을 투입하여 잘 용해시키고, 50% 농도의 수산화나트륨 용액 16 Kg을 적가하여 지방산을 모두 중화시켜 혼합 지방산 나트륨염을 제조하였다. 반응기 내부 온도가 75 ℃가 되도록 하여 30분간 교반하고, 여기에 상기 제조예 1에서 얻은 소듐 클로로히드록시

설포네이트 파우더 27.5 Kg을 첨가하였다. 반응기를 밀폐시키고 반응기 내부온도가 120 ℃가 되도록 가열한 후 음이온 정량시험을 측정하여 모노글리세라이드 설포네이트의 함량이 최대가 될 때까지 2시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 반응혼합액을 배출하여 열풍오븐에서 건조하여 모노글리세라이드 설포네이트의 함량이 54%인 음이온 계면활성제 조성물을 72 Kg을 얻었다.

<52> 실시예 4

<53> 400 L 서스(Sus) 반응기에 팜핵유 지방산 22 Kg, 라우릭 지방산 20 Kg, 에탄올 13.5 Kg을 투입하여 잘 용해시키고, 50% 농도의 수산화나트륨 용액 16 Kg을 적가하여 지방산을 모두 중화시켜 혼합 지방산 나트륨염을 제조하였다. 반응기 내부 온도가 75 ℃가 되도록 하여 30분간 교반하고, 여기에 소듐 클로로히드록시 설포네이트 파우더 3.9 Kg을 첨가하였다. 반응기를 밀폐시키고 반응기 내부온도가 120 ℃가 되도록 가열한 후 음이온 정량시험을 측정하여 모노글리세라이드 설포네이트의 함량이 최대가 될 때까지 2시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 반응혼합액을 배출하여 열풍오븐에서 건조하여 모노글리세라이드 설포네이트의 함량이 10.5%인 음이온 계면활성제 조성물을 51 Kg을 얻었다.

【발명의 효과】

<54> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 값싼 지방산으로부터 취급이 용이한 제조설비를 사용하여 인체 세정용 기제로서 유용한 물질인 모노글리세라이드 설포네이트를 대량으로 제조할 수 있어 경제적이다. 또한, 본 발명의 방법으로 제조된 모노글리세라이드 설포네이트는 종래 음이온계 계면활성제에 비해 우수한 생분해도, 기포력 및 행굼성을 가지며, 인체에 저자극성이고 사용감과 보습력이 우수하여 인체 세정용품에

사용하기에 적합하다. 즉, 그 수용액이 중성을 나타내어 피부에 대한 자극성이 낮아 인체용 세정제품에 응용 가능성이 높으며, 물에 대한 용해도가 낮고 경수에 대한 안정성이 높아 화장비누를 비롯한 고형상의 세정용품에 매우 적합한 특성을 가지고 있으며 유화 및 분산에 의하여 액상형 제품에 적용이 가능하다.

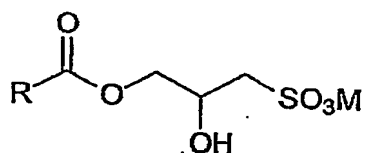
【특허청구범위】

【청구항 1】

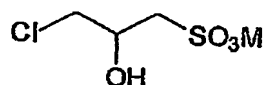
모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법에 있어서,

용매하에 우지 또는 돈지인 동물유; 또는 야자유, 라우릭 산, 팜유 및 팜핵유로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 식물유로부터 유도되는 지방산을 알칼리금속용액으로 중화하여 단독 또는 혼합 지방산의 알칼리금속염을 제조하고, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서, R은 탄소수 7 내지 19의 포화 및 불포화 지방족 탄화수소 라디칼이며; M은 나트륨 또는 칼륨이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 에피클로로히드린을 소듐 설파이트, 소듐 바이설파이트 또는 소듐 메타바이설파이트와 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 지방산의 알칼리금속염과 화학식 2의 화합물의 반응당량비는 1: 0.05 내지 1.2 당량인 것을 특징으로 하는 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 용매가 물, 또는 물과 저급 알코올의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 모노글리세라이드 설포네이트의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항 기재의 방법으로 제조된 모노글리세라이드 설포네이트를 포함하는 인체용 세정제.